

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008730

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 4/02

(21)Application number : 2000-193322

(71)Applicant : FDK CORP

(22)Date of filing : 27.06.2000

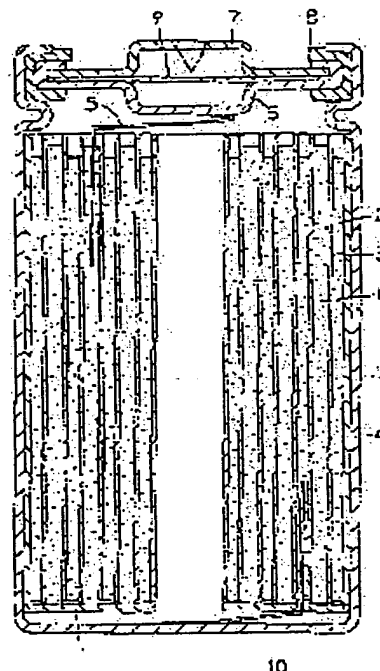
(72)Inventor : ITO MASANORI
NAGURA HIDEAKI
HARADA YOSHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery capable of filling shortening electrolyte between electrodes even if a positive electrode and a negative electrode are swelled by the repeated charging/discharging, suppressing drop in battery performance, and improving the discharging capacity.

SOLUTION: This lithium secondary battery is composed of the positive electrode using a composite oxide of lithium and a transition metal; the negative electrode 2 containing graphite as a carbon material capable of doping/undoping lithium; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a nonaqueous electrolyte, and a 20 micron or less thin layer for retaining the electrolyte is formed on the side facing the negative electrode on a base material of the separator, and preferably, inorganic particles such as those of alumina and silica are dispersed on the inside of the electrolyte retaining layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8730

(P2002-8730A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	L 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-193322(P2000-193322)

(22) 出願日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(71) 出願人 000237721

エフ・ディー・ケイ株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 伊藤 真典

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気

化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気

化学株式会社内

(74) 代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外3名)

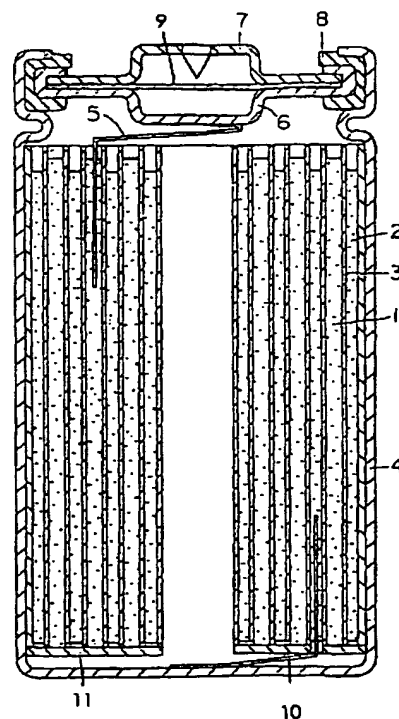
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電を繰り返して正負極が膨潤しても電極間の電解液の不足が補われ、電池性能の低下を抑制して放電容量を改善することのできるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムと遷移金属との複合酸化物を用いた正極1と、リチウムをドーブ、脱ドーブできる炭素材料として黒鉛を含む負極2と、該正極と該負極の間に配設したセパレータ3と、非水電解液とからなるリチウム二次電池において、前記セパレータの基材上の前記負10極と対面する側に電解液を保持する20ミクロン以下の薄層を形成し、好ましくは、その電解液保持層の内部にアルミナ、シリカ等の無機物粒子を分散させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと遷移金属との複合酸化物を用いた正極と、リチウムをドーブ、脱ドーブできる炭素材料として黒鉛を含む負極と、該正極と該負極の間に配設したセパレータと、非水電解液とからなるリチウム二次電池において、前記セパレータの基材上に電解液を保持する薄層を形成してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記セパレータの前記電解液保持層の厚さを20ミクロン以下としてなることを特徴とする請求10項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記セパレータの前記電解液保持層の内部に、アルミナ、シリカ等の無機物粒子を分散させてなることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記セパレータの前記電解液保持層を、前記負極に接する面側のみに形成してなることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記負極として合剤密度が1.5～1.820 g/cm³の負極を用いたことを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記電解液保持層が保持剤としてポリアクリロニトリル系、ポリアルキレンオキシド系、ポリエーテル系樹脂を使用してなることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記保持剤がエチレングリコールアクリレートとエチレングリコールエチルエーテルアクリレートとの混合物からなることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明はリチウム二次電池に関するもので、より具体的にはリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いた正極と、リチウムをドーブ、脱ドーブできる炭素材料として黒鉛を含む負極と、該正極と該負極の間に配設したセパレータと、非水電解液とからなるリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種のリチウム二次電池は、放電容量40が大きく、高電圧、高エネルギー密度であることから携帯電話、パソコンなどの電源として幅広く使用されている。最近では特にこの種の電池を使用する機器について、消費電力の増大や使用時間の延長を求める声が強くなり、これらの性能向上を目指して研究開発が盛んに行われている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の電池容量を向上させる手段の一つとして、セパレータを薄くすることによって正極活物質および負極活物質の量を増やすことが検討されている。

2

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、セパレータを薄くするとその機械的強度が低下し、製造工程中で破断や電極間の短絡を起こしやすいといった問題が生じる。また、リチウム二次電池の充放電を繰り返すと、正負極が膨潤して電極間の電解液が不足し、それが原因で電池特性を劣化させていると考えられる。より具体的には、リチウム二次電池が充放電を繰り返すと、毛細管現象などにより電解液の電極内空隙部への含浸および結着剤への膨潤が進行する。これによって、電極間に本来存在すべき電解液が不足気味となり、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブがスムーズに行われなくなり、電極表面に不導体膜などの形成が促進され電池性能が低下すると推測される。

【0005】 また、放電容量の改善のために黒鉛を主体とした負極活物質の合剤密度を高め、これによって負極自体を薄くし、電池内に充填される活物質の量を全体として増大させることが試みられている。

【0006】 しかしながら、負極活物質の合剤密度を高めて活物質の全体量を増大させると、低率放電時の容量は向上するものの、高率放電時に容量が大きく低下するといった問題が生じていた。

【0007】 本発明は上記のような問題点を鑑みてなされたもので、その目的は充放電を繰り返すことによって正負極が膨潤しても電極間の電解液の不足が補われ、電池性能の低下を抑制して放電容量を改善することのできるリチウム二次電池を提供するにある。

【0008】 また、本発明の他の目的は、負極活物質の合剤密度を高めても、高率放電時における容量を改善することができるリチウム二次電池を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明はリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いた正極と、リチウムをドーブ、脱ドーブできる炭素材料として黒鉛を含む負極と、該正極と該負極の間に配設したセパレータと、非水電解液とからなるリチウム二次電池において、前記セパレータの基材上に電解液を保持する薄層を形成してなるのである。

【0010】 上記のような構成により、電池の充放電の繰り返しにより正負極が膨潤しても、その間のセパレータ上の薄層には電解液が保持されているので、電解液が不足することなく、電池性能が電解液不足によって低下することがなくサイクル容量維持率が向上する。また、電解液保持層の存在によってセパレータの機械的強度は増す。

【0011】 また、好ましくは、前記セパレータの電解液保持層の厚さを20ミクロン以下とすることで、セパレータを必要以上に肉厚にすることなく、電池内に充填される活物質質量を実質上低減させることはない。また、

50 正負極間の間隔が増すことによるインピーダンスの上昇

3

を抑えることができる。

【0012】また、好ましくは、前記セパレータの電解液保持層の内部に、アルミナ、シリカ等の無機物粒子を分散させることである。これにより前記薄層内に空孔を形成しイオン伝導率を高め、上記インピーダンスの上昇を阻止することができる。

【0013】また、好ましくは、前記セパレータの電解液保持層を、負極に接する面側のみに形成し、負極として合剤密度が $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の負極を用いることである。

【0014】これにより、従来は負極の合剤密度を高めて負極の合剤容量を増大させ、電池容量を向上させようとする、高率放電時に容量が大きく低下していたが、本発明ではこのような容量低下を防ぐことができる。

【0015】

【発明の実施の態様】以下に本発明のリチウム二次電池について、本発明の実施態様を示す図1の縦断面図を参照にして説明する。図1は巻回式非水電解液二次電池を示し、電極は正極板（正極シート）1と負極板（負極シート）2とがセパレータ3を介して渦巻状に巻回されてい

る。

【0016】以下のように本発明の実施例1に係る電池を作製した。正極板の作製は当たっては、正極活物質の LiCoO_2 と導電材のカーボン粉末と結着剤のポリフッ化ビニリデン（以下「PVDF」と称す）を重量比で100：2.5：5の割合で混合し、N-メチルピロリドン（以下「NMP」と称す）とでペースト状に混練したものを厚さ20ミクロンのアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して带状正極シートを作製した。このシートの一部をシートの長手方

向に対して垂直に合剤を掻き取り、アルミニウム製正極リード板5を集電体上にスポット溶接して取り付けた。

【0017】また、負極板（負極シート）2の作製に当たっては、炭素質粉末と結着剤のCMC及び結着補助剤としてラテックスディスパジョンを重量比で100：2.5：1の割合で水とで混練したものの銅箔の両面に塗着し、乾燥、圧延、切断し、带状負極シートを作製した。負極の合剤密度は 1.6 g/cm^3 とした。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リード板を集電体上にスポット

溶接して取り付けた。ここでの炭素質粉末は黒鉛のみを用いたが、合剤密度が $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 程度に上がる炭素質材料であれば他のものでもよいし、黒鉛系材料と他の炭素質材料との混合系でもかまわない。

【0018】セパレータ3の基材としてはポリエチレン製のシートを用い、その上に電解液保持層を形成した。この電解液保持層の形成にあたっては、エチレングリコールアクリレートとエチレングリコールエチルエーテルアクリレートとを重量比で2：3になるよう混合し溶剤と光重合開始剤を調合し、硬化剤を作製した。これをポ

4

リエチレン製セパレータ基材の上に乾燥後の厚さが5ミクロンになるように塗布し紫外線を照射して電解液保持層を作製した。

【0019】保持剤として特に実施例1に限定するものではないが、ポリアクリロニトリル系、ポリアルキレンオキシド系、ポリエーテル系樹脂などが上げられる。

【0020】上記の正極シート1と負極シート2をセパレータ3の電解液保持層が負極面に接するように積層し、これらを渦巻状に巻回し、図1に示すようにケース4内に収納した。正極リード5はポリプロピレン製の絶縁ガスカート8を介してケース上端に固定されたステンレス製封口板6にスポット溶接した。アルミニウム製の正極キャップ兼正極端子7は組立て前に予め封口板6にスポット溶接しておいた。渦巻状に巻回した電極群の底面にポリプロピレン製の絶縁底板12を配置し、負極リード10は負極端子を兼ねたケース4の円形底面の中心位置にスポット溶接した。また電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスを外部へ放出する安全弁9を正極端子7と封口板6の間に設けた。電解液（2.3ml）を注入した後、溶接により封口してリチウム非水電解液二次電池を構成した。完成した電池のサイズは単3形（ $14.5 \phi \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ）とした。

【0021】上記実施例1において正極活物質として LiCoO_2 を示したが、本発明ではニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等でも同様の効果が望める。また正極結着剤としてPVDFを例に挙げているが、特にこれらに限定されるものでなく、正極、負極の結着剤若しくは結着補助剤であるPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）ディスパジョン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、SBRラテックス、EPDM、フッ素ゴムディスパジョン、ポリブタジエン、ポリエチレンオキサライドなどを用いて混合系で使用しても同様な結果が得られると考えられる。

【0022】本発明の電池の特性を調べるために、上記実施例1の電池以外に以下の構成に係る種々の電池を作製した。

【0023】＜比較例1＞セパレータとして電解液保持層が無いポリエチレン製の多孔質セパレータ基材のみを使用する以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0024】＜実施例2＞セパレータの電解液保持層の乾燥後の厚さが2ミクロンである以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0025】＜実施例3＞セパレータの電解液保持層の乾燥後の厚さが10ミクロンである以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0026】＜実施例4＞セパレータの電解液保持層の乾燥後の厚さが20ミクロンである以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0027】＜比較例2＞セパレータの電解液保持層の乾燥後の厚さが30ミクロンである以外は実施例1と同

5

様な電池を作製した。

【0028】＜実施例5＞実施例1の硬化液に1重量%のアルミナ粒子を均一に分散させたアルミナ入硬化剤をセパレータ基材に2ミクロン塗布した以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0029】＜実施例6＞実施例1の硬化液に1重量%のアルミナ粒子を均一に分散させたアルミナ入硬化剤をセパレータ基材に10ミクロン塗布した以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0030】＜実施例7＞実施例1の硬化液に1重量%10のアルミナ粒子を均一に分散させたアルミナ入硬化剤をセパレータ基材に20ミクロン塗布した以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0031】＜比較例3＞実施例1の硬化液に1重量%のアルミナ粒子を均一に分散させたアルミナ入硬化剤を

表1

	初期放電容量	初期高率放電容量 初期放電容量に対する放電率	500 サイクル後の 放電容量 容量維持率	500 サイクル後の高率 放電容量 500 サイクル後の放電 容量に対する放電率
実施例1	555mAh	470mAh, 85%	488mAh, 88%	410mAh, 84%
比較例1	561mAh	476mAh, 85%	454mAh, 81%	309mAh, 68%
実施例2	552mAh	469mAh, 85%	480mAh, 87%	384mAh, 80%
実施例3	529mAh	449mAh, 85%	464mAh, 88%	395mAh, 85%
実施例4	507mAh	406mAh, 82%	436mAh, 86%	358mAh, 82%
比較例2	486mAh	365mAh, 75%	399mAh, 82%	273mAh, 75%
実施例5	550mAh	483mAh, 88%	495mAh, 90%	431mAh, 87%
実施例6	553mAh	473mAh, 86%	481mAh, 87%	388mAh, 81%
実施例7	531mAh	461mAh, 87%	478mAh, 90%	411mAh, 81%
比較例3	484mAh	373mAh, 77%	397mAh, 82%	302mAh, 76%

【0034】表1に示した結果から、電解液保持層を有するセパレータを用いた実施例においては、いずれも53000サイクル後に放電容量維持率に改善が見られた。また特に、サイクルが進んだ500サイクル後の高率放電特性は比較例と比べて大きな改善が見られた。

【0035】また、電解液保持層の厚さは2ミクロンから20ミクロンの範囲において好適な結果を示した。この電解液保持層の厚さが20ミクロンを超えると高率放電特性において実施例のものより顕著に低下することがわかった。尚、電解液保持層の厚さとしてはその製作技術上2ミクロン以下のものを形成するのが困難であるが、これより薄層のものであっても本発明の効果を奏することが期待できる。

【0036】また、アルミナ粒子を補液層に分散させた実施例5～7において、実施例1～4と比較して高率放電特性、サイクル容量維持率共に改善され良好な結果を得ることができた。

【0037】次に、上記実施例1では電解液保持層をセパレータの負極と接触する側のみに形成したので、この

6

セパレータ基材に30ミクロン塗布した以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0032】各仕様の電池を作製した後、それぞれ、第一サイクルの充電は充電電流500mAの定電流定電圧で4.2V、3hrで充電し、次に放電電流500mAの定電流で電池電圧が3.0Vまで放電し、放電容量{D1 (mAh)}を得た。さらに同様に充電した後、放電電流1000mAの定電流で電池電圧が3.0Vまで放電し、放電容量{D2 (mAh)}を得た。その後、第一サイクルと同じ充放電条件で、500サイクルさせた後、第500サイクル目の放電容量{D500 (mAh)}を調べ、その容量維持率を得た。更に高率放電容量も調べた。その充放電結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

効果を確認するために電解液保持層をセパレータ基材の正極側のみと正極、負極両面に対して配置した比較例の電池を作製した。

【0038】＜比較例4＞セパレータの電解液保持層を正極面のみに接するように巻回すること以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0039】＜比較例6＞セパレータの電解液保持層を正極面に2.5ミクロン、負極面に2.5ミクロンずつ両面で5ミクロンの保持層を設けたセパレータを形成し、このセパレータを用いて巻回すること以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0040】＜比較例7＞セパレータの電解液保持層を正極面に5ミクロン、負極面に5ミクロンずつ両面で10ミクロンの保持層を設けたセパレータを形成し、このセパレータを用いて巻回すること以外は実施例1と同様な電池を作製した。その結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

7

表 2

	初期放電容量	初期高率放電容量 初期放電容量に対する放電率	500 サイクル後の 放電容量 容量維持率	500 サイクル後の高率 放電容量 500 サイクル後の放電 容量に対する放電率
実施例 1	555mAh	470mAh, 85%	488mAh, 88%	410mAh, 84%
比較例 4	549mAh	462mAh, 84%	459mAh, 83%	345mAh, 75%
比較例 5	549mAh	439mAh, 80%	449mAh, 82%	350mAh, 78%
比較例 6	529mAh	433mAh, 82%	444mAh, 84%	355mAh, 80%

【0042】表2に示す結果から、セパレータの電解液保持層を正極側のみに配置して巻回した場合には、実施例1のようなサイクル維持特性の改善は見られなかった。更にセパレータの両面に電解液保持層を形成して巻回したところ、負極面のみに形成した実施例1～4のようなサイクル維持特性の改善は見られなかった。以上の結果からセパレータの電解液保持層は負極側のみ形成することが好ましい。

【0043】次に実施例1の電池と同様な構造で電解液保持層がある電池と電解液保持層が無い2種類の電池構成において、負極の合剤密度を1.4～1.9まで種々に変化させた電池を作製し、前記同様にそれぞれの電池のサイクル維持特性を調べた。その結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

表 3

	負極合剤 密度 g/cm^3	電解液 保持層	初期 放電容量	初期高率放電 容量 初期放電容量に 対する放電率	500 サイクル後 の放電容量 容量維持率	500 サイクル後 の高率放電容量 500 サイクル後 の放電容量に対 する放電率
比較例	1.4	有	498mAh	422mAh, 85%	438mAh, 88%	367mAh, 84%
比較例	1.4	無	511mAh	440mAh, 86%	424mAh, 83%	305mAh, 72%
実施例	1.5	有	536mAh	455mAh, 85%	472mAh, 88%	396mAh, 84%
比較例	1.5	無	540mAh	469mAh, 87%	442mAh, 82%	302mAh, 68%
実施例	1.6	有	555mAh	470mAh, 85%	488mAh, 88%	410mAh, 84%
比較例	1.6	無	561mAh	476mAh, 85%	454mAh, 81%	309mAh, 68%
実施例	1.7	有	570mAh	473mAh, 83%	496mAh, 87%	407mAh, 82%
比較例	1.7	無	565mAh	420mAh, 70%	441mAh, 78%	221mAh, 50%
実施例	1.8	有	580mAh	435mAh, 75%	493mAh, 85%	370mAh, 75%
比較例	1.8	無	538mAh	280mAh, 52%	328mAh, 61%	118mAh, 36%
比較例	1.9	有	540mAh	313mAh, 58%	378mAh, 70%	190mAh, 50%
比較例	1.9	無	500mAh	198mAh, 40%	190mAh, 38%	50mAh, 26%

【0045】表3の結果から、電解液保持層を形成したセパレータを用いると負極合剤の密度を1.5～1.8 g/cm^3 まで高くしても、高率放電特性、サイクル容量維持率が維持され電池容量を向上させることが可能である。

【0046】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電池の充放電の繰り返しにより正負極が膨潤しても、その間のセパレータ上の薄層には電解液が保持されているので、電解液が不足することなく、電池性能が電解液不足によって低下することがなくサイクル容量維持率が向上する。また、電解液保持層の存在によってセパレータの機械的強度は増す。

【0047】また、前記セパレータの電解液保持層の厚さを20ミクロン以下とした場合には、セパレータを必要以上に肉厚にすることなく、電池内に充填される活物質質量を実質上低減させることはない。また、正負極間の間隔が増すことによるインピーダンスの上昇を抑えるこ

とができる。

【0048】また、前記セパレータの電解液保持層の内部に、アルミナ、シリカ等の無機物粒子を分散させた場合には、これにより前記薄層内に空孔を形成しイオン伝導率を高め、上記インピーダンスの上昇を阻止することができる。

【0049】また、前記セパレータの電解液保持層を、負極側に面する側のみに形成し、また負極として合剤密度が1.5～1.8 g/cm^3 の負極を用いた場合には、高率放電時の容量を顕著に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係わる電池を示す縦断面図である。

【符号の説明】

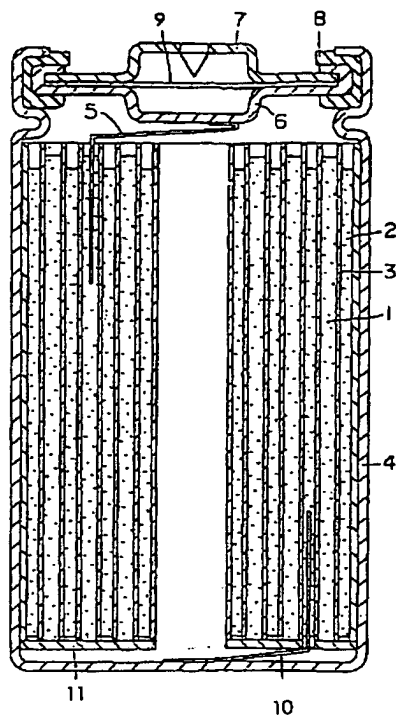
- 1 正極板（正極シート）
- 2 負極板（負極シート）
- 3 セパレータ
- 4 負極端子（ケース）

8

5 正極リード
6 封口板
7 正極端子
8 絶縁ガasket

9 安全弁
10 負極リード
11 絶縁底板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 吉郎
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 EE06 EE22 EE27
HH03 HH05 HH10
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
DJ04 EJ05 EJ12 HJ08 HJ12
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB07
EA24 HA04 HA08